

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：93104789

※ 申請日期：93-2-25

※IPC 分類：C07C 57/055
(2006.01)

壹、發明名稱：(中文/英文)

丙烯醛至丙烯酸之不勻相催化部份氣相氧化作用

HETEROGENEOUSLY CATALYZED PARTIAL GAS PHASE

OXIDATION OF ACROLEIN TO ACRYLIC ACID

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商巴地斯顏料化工廠

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：(中文/英文)

1. 史達克

STARK, PPA.

2. 衛克

WICKE, PPA.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國來恩河勞域沙芬市卡羅玻斯克街

CARL-BOSCH-STRASSE, 67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

參、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1.馬汀 戴特利

DIETERLE, MARTIN

2.裘辰 佩特洛得

PETZOLDT, JOCHEN

3.海柯 亞諾

ARNOLD, HEIKO

4.歲翰 陸珀

RUPPEL, WILHELM

5.克勞斯 裘秦 繆勒-英格爾

MUELLER-ENGEL, KLAUS JOACHIM

住居所地址：(中文/英文)

1.德國曼漢市史坦密茲街19號

STAMITZSTR. 19, 68167 MANNHEIM, GERMANY

2.德國曼漢市沃德公園街28號

WALDPARKSTR. 28, 68163 MANNHEIM, GERMANY

3.中國南京季京村西辛丘45號

45, XI XIN CUN, ZIJIN VILLAS, NANJING 210014, CHINA

4.德國曼漢市門瑟珥街1號

MENZELSTR. 1, 68163 MANNHEIM, GERMANY

5.德國史都坦希市巴侯夫街82號

BAHNHOFSTR. 82, 76297 STUTENSEE, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

1.-5.均德國 GERMANY

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家(地區)申請專利：

1. 德國；2003年03月25日；10313214.7
2. 美國；2003年06月05日；60/475,792
- 3.
- 4.
- 5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國；2003年03月25日；10313214.7
2. 美國；2003年06月05日；60/475,792
- 3.
- 4.
- 5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種利用不勻相催化作用，在氣相內部份氧化丙烯醛，使其轉化成丙烯酸之方法，其包括於固定觸媒床(其活性組合物為至少一種包含Mo及V元素之多金屬氧化物)上在一項反應階段內使含有丙烯醛，分子氧及至少一種惰性氣體之起始反應氣體混合物(其中該分子氧與該丙烯醛之莫耳比($O_2:C_3H_4O$) ≥ 0.5)進行反應，其方式為

- 該固定觸媒床係以兩個空間上連續之溫度區(A,B)排列，
- 該溫度區A之溫度及該溫度區B之溫度皆在230至320°C範圍內，
- 該固定觸媒床由至少兩個空間上連續之固定觸媒床區組成，且其中一個固定觸媒床區內之體積比活性實質上恆定，且自一個固定觸媒床區轉換至另一個固定觸媒床區時，以該反應氣體混合物之流動方向急速增加，
- 該溫度區A可以使該丙烯醛之轉化率自45莫耳%擴大至85莫耳%，
- 該起始反應氣體混合物單程通過該固定觸媒床時，該丙烯醛之轉化率 ≥ 90 莫耳%，且以已轉化丙烯醛為基準計，該丙烯酸形成之選擇率 ≥ 90 莫耳%，
- 該反應氣體混合物流經該溫度區A,B之時間順序相當於各該溫度區之字母順序，
- 該固定觸媒床上該起始反應氣體混合物所含有該丙烯

醛之時空速度為 ≥ 70 升(STP)丙烯醛/每小時固定床觸媒之升數，

- 溫度區A內該反應氣體混合物具有之該最高溫度 $T^{\max A}$ ，及溫度區B內該反應氣體混合物具有之該最高溫度 $T^{\max B}$ 之差 $(T^{\max A} - T^{\max B}) \geq 0^\circ\text{C}$ 。

【先前技術】

原則上可以自例如，DE-A 19910508瞭解上述利用不勻相催化作用部份氧化丙烯醛，使其轉化成丙烯酸之方法，且在藉由兩階段氣相氧化作用，自丙烯製備丙烯酸時，上述方法可作為特別重要之第二氧化階段。丙烯酸為重要單體，其本身有用途或可以呈其丙烯酸酯型式以得到適於作為，例如，添加劑之聚合物。

尤其為了使該反應氣體不會爆炸，除了分子氧及各該反應物外，該起始反應氣體混合物尚含有惰性氣體。

丙烯醛至丙烯酸之此種不勻相催化部份氣相氧化作用之一項目的為於另外預定之範圍條件下，一旦使該反應氣體混合物單程通過各該反應階段時，可得到很高選擇率(S^{AA})之丙烯酸(亦即，以已轉化丙烯醛之莫耳數為基準計，已轉化成丙烯酸之丙烯醛莫耳數)。

另一項目的為於另外相同範圍條件下，一旦使該反應氣體混合物通過各該反應階段時，可得到很高轉化率(C^{AC})之丙烯醛(亦即，以所使用丙烯醛之莫耳數為基準計，已轉化丙烯醛之莫耳數)。

於高 C^{AC} 時，該 S^{AA} 亦高，其相當於高產率(Y^{AA})之丙烯酸

(Y^{AA} 為該產物 $C^{AC} \cdot S^{AA}$ ；亦即，以所使用丙烯醛之莫耳數為基準計，已轉化成丙烯酸之丙烯醛莫耳數)。

丙烯醛至丙烯酸之此種不勻相催化部份氣相氧化作用之另一項目的為得到很高空間－時間產率 (STY^{AA}) 之丙烯酸 (在連續方法中，其係為每小時及單位體積所使用該固定觸媒床所得到之丙烯酸總量(升))。

於恆定產率 Y^{AA} 時，該反應階段之固定觸媒床上該丙烯醛之時空速度愈大 (其意指於 STP 下，以該起始反應氣體混合物之一種成份型式進行，每小時通過一升固定觸媒床之該丙烯醛數量(升)(=升(STP)；於標準狀況下，亦即，於 25°C 及 1 巴壓力下，可經由適當量之丙烯醛佔據之以升表示之體積))，該空間－時間產率愈高。

DE-A 19910508 及 WO 00/53559 教示原則上的確可藉由文中開始時所述用以使丙烯醛轉化成丙烯酸之不勻相催化部份氣相氧化作用之方法得到上述目的。其優點為可以在固定觸媒床或固定觸媒床區內得到相當低容積比活性，例如，藉由以不含活性組合物之惰性特型稀釋劑主體稀釋具有該活性組合物之該實際特型觸媒主體，使該固定觸媒床較不昂貴。

然而，該 DE-A 19910508 及 WO 00/53559 之教示之一項缺點為其並沒有適合之施行實例，因此，仍然未能確定此種程序之特定構形。

同樣，EP-A 1106598 教示一種使丙烯醛轉化成丙烯酸之不勻相催化部份氣相氧化作用之方法，其中該反應階段之

固定觸媒床由多個空間上連續之固定觸媒床區組成，在其中一個固定觸媒床內之體積比活性實際上恆定，且自一個固定觸媒床區轉換至另一個固定觸媒床區時，以該反應氣體混合物之流動方向急速增加。

根據該EP-A 1106598之教示，固定床觸媒床區及溫度區最好在空間上符合。

然而，詳細的內部組織的研究已顯示該固定觸媒床區與溫度區之空間符合性通常對各該不同目的之最佳結果並無益。

在其它因素中，其被認為是自溫度區A至溫度區B，及自一個固定觸媒床區至另一個固定觸媒床區之轉換被視為實質上共活化性或實質上反活化性方法之原因。

當其以實質上共活化性之方法進行時(例如，自較冷的溫度區A轉換至較熱之溫度區B，及自具有較低體積比活性之固定觸媒床區轉換至具有較高體積比活性之固定觸媒床區；這兩種方法皆可維持該反應)，這轉換區內所達成之總效用通常超過所追求之目的，且其可導致，例如， S^{AA} 之減量。

當其被視為實質上反活化性之方法時(例如，自較熱的溫度區A轉換至較冷的溫度區B，及自具有較低體積比活性之固定觸媒床區轉換至具有較高體積比活性之固定觸媒床區；第一種方法可減少該反應，第二種方法可維持該反應)，在該轉換區內，各該效用通常可彼此中和，導致 C^{AC} 減量。

【發明內容】

本發明一項目的為提供一種以多區排列之方式使丙烯醛轉化成丙烯酸之不勻相催化部份氣相氧化作用之方法，其不會有該先前技藝之缺點。

我們頃發現可藉由利用不均相催化作用在氣相內部份氧化丙烯醛使其轉化成丙烯酸之方法達成該目的，其包括於固定觸媒床(其活性組合物為至少一種包含Mo及V元素之多金屬氧化物)上在一項反應階段內使含有丙烯醛，分子氧及至少一種惰性氣體之起始反應氣體混合物(其中該分子氧與該丙烯醛之莫耳比($O_2:C_3H_4O$) ≥ 0.5)進行反應，其方式為

- 該固定觸媒床係以兩個空間上連續之溫度區(A,B)排列，
- 該溫度區A之溫度及該溫度區B之溫度皆在230至320°C範圍內，
- 該固定觸媒床由至少兩個空間上連續之固定觸媒床區組成，且其中一個固定觸媒床區內之體積比活性實質上恆定，且自一個固定觸媒床區轉換至另一個固定觸媒床區時，以該反應氣體混合物之流動方向急速增加，
- 該溫度區A可以使該丙烯醛之轉化率自45莫耳%擴大至85莫耳%，
- 該起始反應氣體混合物單程通過該固定觸媒床時，該丙烯醛之轉化率 ≥ 90 莫耳%，且以已轉化丙烯醛為基準計，該丙烯酸形成之選擇率 ≥ 90 莫耳%，

- 該反應氣體混物流經該溫度區A，B之時間順序相當於各該溫度區之字母順序，
- 該固定觸媒床上該起始反應氣體混合物所含有該丙烯醛之時空速度為 ≥ 70 升(STP)丙烯醛/每小時固定床觸媒之升數，
- 溫度區A內該反應氣體混合物具有之該最高溫度 $T^{\max A}$ ，及溫度區B內該反應氣體混合物具有之該最高溫度 $T^{\max B}$ 之差 $(T^{\max A}-T^{\max B})\geq 0^{\circ}\text{C}$ 。

其中固定觸媒床1內自溫度區A至溫度區B之轉換在空間上並未與一固定觸媒床區至另一固定觸媒床區之轉換一致。

【實施方式】

除了無化學反應外，在本文件中，當實踐根據本發明之方法時，一溫度區之溫度係指配置於該溫度區內該固定觸媒床部份之溫度。該溫度區內當該溫度並未恆定時，該名詞"一溫度區之溫度"係指沿著該反應區之該固定觸媒床之該溫度(數字)平均值。重要的是，各該溫度區之加熱實質上互無關連。

由於丙烯醛至丙烯酸之該不勻相催化部份氣相氧化作用為一種明顯放熱反應，所以一旦反應性通過該固定觸媒床時，該反應氣體混合物之溫度通常與一溫度區之溫度不同。其通常高於該反應區之溫度，且一般而言，在一溫度區內通過最高點(最高加熱點)或自最高值下降。

通常，在根據本發明該方法中，該 $T^{\max A}-T^{\max B}$ 之差不超

過75°C。根據本發明， $T^{\max A}-T^{\max B}$ 較佳 $\geq 3^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 60^{\circ}\text{C}$ 。在根據本發明該方法中， $T^{\max A}-T^{\max B}$ 更特佳 $\geq 5^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 40^{\circ}\text{C}$ 。

就該固定觸媒床上該丙烯醛之相當低(≥ 70 升(STP)/升·小時及 ≤ 150 升(STP)/升·小時)觸媒速度而言，當實踐本發明該方法時，通常可得到根據本發明所需之該 $T^{\max A}-T^{\max B}$ 差，其中，一方面，該反應區A之溫度與該反應區B之溫度皆在230至320°C範圍內，且，另一方面，該反應區B之溫度(T_B)與該反應區A之溫度(T_A)之差(亦即， T_B-T_A) $\leq 0^{\circ}\text{C}$ 且 $\geq -20^{\circ}\text{C}$ 或 $\geq -10^{\circ}\text{C}$ 或 $\leq 0^{\circ}\text{C}$ 且 $\geq -5^{\circ}\text{C}$ ，或通常 $\leq 0^{\circ}\text{C}$ 且 $\geq -3^{\circ}\text{C}$ 。

當於丙烯醛觸媒速度增加之情況下(≥ 150 升(STP)/升·小時且 ≤ 300 升(STP)/升·小時，或 ≤ 600 升(STP)/升·小時)，進行根據本發明該方法時，通常可得到根據本發明所需該 $T^{\max A}-T^{\max B}$ 差，其中，一方面，該反應區A之溫度與該反應區B之溫度皆在230至320°C範圍內，且 $T_B-T_A > 0^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 40^{\circ}\text{C}$ ，或 $\geq 5^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 35^{\circ}\text{C}$ 或 30°C ，或 $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 25^{\circ}\text{C}$ 或 20°C ，或 15°C 。

當該反應區A之溫度在250至300°C之較佳範圍內或在260至280°C之更特佳範圍內，上述關於該 T_B-T_A 差之說明亦完全適用。

因此，根據本發明該方法中，該固定觸媒床上該丙烯醛之時空速度為，例如， ≥ 70 升(STP)/升·小時或 ≥ 90 升(STP)/升·小時且 ≤ 300 升(STP)/升·小時，或 ≥ 110 升(STP)/升·小時且 ≤ 280 升(STP)/升·小時，或 ≥ 130 升(STP)/升·小時且 ≤ 260 升(STP)/升·小時，或 ≥ 150 升(STP)/升·小時且 ≤ 240

升(STP)/升·小時，或 ≥ 170 升(STP)/升·小時且 ≤ 220 升(STP)/升·小時，或 ≥ 190 升(STP)/升·小時且 ≤ 200 升(STP)/升·小時。

根據本發明，溫度區A較佳可以使丙烯醛轉化率自50莫耳%延伸至85莫耳%，或自60莫耳%延伸至85莫耳%。

在根據本發明該方法中，該操作壓力可以在常壓以下(例如，低至0.5巴)或高於常壓。一般而言，該操作壓力為1至5巴，通常為1至3巴，正常而言，該反應壓力不超過100巴。

根據本發明，該起始反應氣體中之 O_2 ：丙烯醛莫耳比必需 ≥ 0.5 。通常 ≥ 1 。一般而言，該比 ≥ 3 。根據本發明，該起始反應氣體混合物中之 O_2 ：丙烯醛莫耳比通常為1至2，或1至1.5。

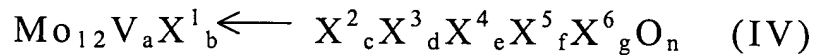
通常，在根據本發明該方法中，以單程為基準計，該丙烯醛轉化率可以 ≥ 92 莫耳%，或 ≥ 94 莫耳%，或 ≥ 96 莫耳%，或 ≥ 98 莫耳%，且通常甚至 ≥ 99 莫耳%。一般而言，該丙烯酸形成之選擇率 ≥ 92 莫耳%，或 ≥ 94 莫耳%，通常 ≥ 95 莫耳%或 ≥ 96 莫耳%或 ≥ 97 莫耳%。

根據本發明適用於在氣相內使丙烯醛進行催化氧化作用之該固定觸媒床之觸媒為其活性組成為至少一種含有Mo及V之多金屬氧化物之全部觸媒。此種適合之多金屬氧化物觸媒可以得自，例如，US-A 3 775 474，US-A 3954855，US-A 3893951，US-A 4339355。同樣；更特佳為下述專利之多金屬氧化物組合物：EP-A 427508，DE-A 2909671，DE-C 3151805，DE-B 2626877，DE-A 4302991，EP-A 700893，

EP-A 714700，DE-A 19736105，DE-A 10046928。

關於這點，亦適合之多金屬氧化物組合物為EA-A 714700及DE-A 19736105之具體實施例。

適於該固定觸媒床之多種該多金屬氧化物活性組合物(例如，DE-A 19815281之實例)可以如以下通式IV表示：



其中各該變數之定義如下：

$\text{X}^1 = \text{W}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Cr}$ 及 / 或 Ce ，

$\text{X}^2 = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$ 及 / 或 Zn ，

$\text{X}^3 = \text{Sb}$ 及 / 或 Bi ，

$\text{X}^4 =$ 一或多種鹼金屬，

$\text{X}^5 =$ 一或多種鹼土金屬，

$\text{X}^6 = \text{Si}, \text{Al}, \text{Ti}$ 及 / 或 Zr ，

$a = 1$ 至 6 ，

$b = 0.2$ 至 4 ，

$c = 0.5$ 至 18 ，

$d = 0$ 至 40 ，

$e = 0$ 至 2 ，

$f = 0$ 至 4 ，

$g = 0$ 至 40

$n =$ 由IV中各該元素(非氧)之價數及出現次數決定之值。

根據本發明，該較佳之活性多金屬氧化物IV中之具體實施例為包括以下該通式IV各該變數之定義之具體實施例：

$\text{X}^1 = \text{W}, \text{Nb}$ 及 / 或 Cr ，

$X^2 = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$ 及 / 或 Fe ,

$X^3 = \text{Sb}$,

$X^4 = \text{Na}$ 及 / 或 K ,

$X^5 = \text{Ca}, \text{Sr}$ 及 / 或 Ba ,

$X^6 = \text{Si}, \text{Al}$ 及 / 或 Ti ,

$a = 1.5$ 至 5 ,

$b = 0.5$ 至 2 ,

$c = 0.5$ 至 3 ,

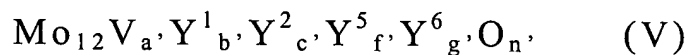
$d = 0$ 至 2

$e = 0$ 至 0.2 ,

$f = 0$ 至 1

$n =$ 由 IV 中各該元素(非氧)之價數及出現次數決定之值。

然而，根據本發明，更特佳之多金屬氧化物 IV 為此等具有以下通式 V 之多金屬氧化物：



其中

$Y^1 = \text{W}$ 及 / 或 Nb ,

$Y^2 = \text{Cu}$ 及 / 或 Ni ,

$Y^5 = \text{Ca}$ 及 / 或 Sr ,

$Y^6 = \text{Si}$ 及 / 或 Al ,

$a' = 2$ 至 4 ,

$b' = 1$ 至 1.5 ,

$c' = 1$ 至 3 ,

$f' = 0$ 至 0.5 ,

$g^1=0$ 至8

n^1 =由V中各該元素(非氧)之價數及出現次數決定之值。

可以使用本質上已知之方法(例如,如DE-A 4335973或EP-A 714700所述)得到適於本發明之該多金屬氧化物活性組合物(IV)。

原則上可以使用簡單的方法製備適於該固定觸媒床之觸媒之多金屬氧化物活性組合物(特別為該通式IV組合物),其步驟為自其適合元素組份源得到一種具有組成相當於其化學計量之很緊密(較佳,微細緻)無水混合物,並於350至600°C溫度下使其經煅燒。可以於惰性氣體或氧化性氣氛(例如,空氣(惰性氣體及氧之混合物))下,及於還原氣氛(例如,惰性氣體及還原氣體(例如, N_2 , NH_3 , CO , 甲烷及/或丙烯醛)之混合物,或上述各該還原劑本身)。該煅燒時間可以自幾分鐘至幾小時,且一般而言,隨溫度上升而減少。該多金屬氧化物活性組合物IV之該元素組份之有用來源為此等已經是氧化物之化合物及/或此等至少於氧存在下,可藉由加熱轉化成氧化物之化合物。

可以以乾型或濕型緊密混合用以製備多金屬氧化物組合物IV之該起始化合物。當其以乾型混合時,該起始化合物最好以微細緻粉末的型式使用,並於混合及視需要緊壓後,進行煅燒。然而,較佳者為以濕型緊密混合。

一般而言,可藉由混合呈水溶液及/或懸浮液型式之該起始化合物以進行上述步驟。當該起始物質為呈已溶型式之各該元素成份之僅有來源時,上述該混合方法可得到特佳

之緊密乾燥混合物。該所使用溶劑較佳為水。接著，乾燥所得到該水性組合物，較佳於100至150°C射出溫度下藉由噴霧乾燥該水性混合物進行該乾燥方法。

所形成該多金屬氧化物組合物(特別為此等具有該通式IV之組合物)通常以某種觸媒體形而非粉末型式，使用在該固定觸媒床，且可以於該最終煅燒步驟前或後進行該觸媒體形之成形步驟。例如，可以自該粉末型式之該活性組合物或其未經煅燒之先質組合物製備未承載觸媒，其步驟為將該粉末型式之活性組合物或其未經煅燒之先質組合物緊壓成所要觸媒體形(例如，藉由製片或擠製)，並視需要添加佐劑(例如，石墨或硬脂酸作為潤滑劑及/或成形佐劑)及強化劑(例如，玻璃微纖維，石棉，碳化矽或鈦酸鉀)。適合之未承載觸媒體形之實例為具有一外徑及2至10毫米長度之固體圓柱體或中空圓柱體。就該中空圓柱體而言，其壁厚最佳為1至3毫米。可知該承載觸媒亦具有球形體形，且該球體直徑可以自2至10毫米。

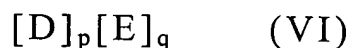
可知亦可藉由施用於預成形惰性觸媒載體上使尚未經煅燒之該粉狀活性組合物或其粉狀先質組合物成形。如，例如，DE-A 2909671，EP-A 293859或EP-A 714700所示，通常在適合旋轉容器內進行該載體之塗佈步驟以製備該塗層觸媒。

為了塗佈該載體，最好弄濕該欲塗敷之粉末組合物，然後於塗敷後，藉由，例如，熱空氣使其再乾燥。塗敷至該載體之該粉末組合物之塗層厚度最好在10至1000微米範圍

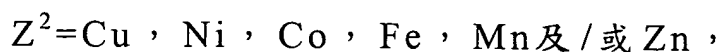
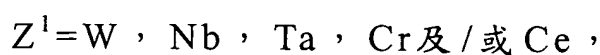
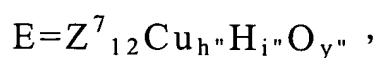
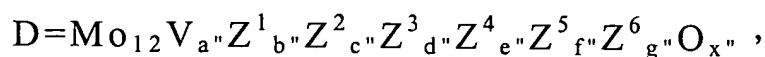
內，較佳在50至500微米範圍內，更佳在150至250微米範圍內。

有用之載體材料為習知多孔或非多孔氧化鋁，二氧化矽，二氧化鈦，二氧化鋯，碳化矽或矽酸鹽，例如，矽酸鎂或矽酸鋁。雖然較佳者為具有不同表面粗糙度之規則狀特型載體(例如，粗粒層之球體或中空圓柱體)，但是該載體可具有規則或不規則形狀。較佳使用直徑為1至8毫米(較佳4至5毫米)之實質上非孔狀，表面粗糙之由塊滑石(例如，得自CeramTec之Steatite C220)製成之球形載體。然而，適合之載體亦包括長為2至10毫米且外徑為4至10毫米之圓柱體。就作為載體之環狀物而言，一般而言，該壁厚亦為1至4毫米。較佳使用長為2至6毫米，內徑為4至8毫米，壁厚為1至2毫米之環形載體。適合之載體亦特別為7毫米×3毫米×4毫米(外徑×長×內徑)體形之環狀物。可知所使用該欲塗敷至載體表面上之催化活性氧化物組合物之細度適於該所要塗層厚度(參閱EP-A 714700)。

用於該固定觸媒床之各該觸媒之最佳多金屬氧化物活性組合物亦為下述該通式VI組合物



其中各該變數之定義如下：



$Z^3 = \text{Sb}$ 及 / 或 Bi ,

$Z^4 = \text{Li}$, Na , K , Rb , Cs 及 / 或 H ,

$Z^5 = \text{Mg}$, Ca , Sr 及 / 或 Ba ,

$Z^6 = \text{Si}$, Al , Ti 及 / 或 Zr ,

$Z^7 = \text{Mo}$, W , V , Nb 及 / 或 Ta , 較佳為 Mo 及 / 或 W ,

$A'' = 1$ 至 8 ,

$b'' = 0.2$ 至 5 ,

$c'' = 0$ 至 23 ,

$d'' = 0$ 至 50 ,

$e'' = 0$ 至 2 ,

$f'' = 0$ 至 5 ,

$g'' = 0$ 至 50 ,

$h'' = 4$ 至 30 ,

$i'' = 0$ 至 20

x'' , $y'' =$ 藉由 VI 中各該元素(非氧)之價數及頻率所決定之值
 p , $q =$ 非零之值 , 其 p/q 為 $160:1$ 至 $1:1$,

且其製法為個別使呈微細緻型式之多金屬氧化物組合物 E(起始組合物 1) ($Z^7_{12}\text{Cu}_h\text{H}_i\text{O}_y$) 預形成 , 並接著以所要 $p:g$ 比將該預形成固體起始組合物 1 併入水溶液 , 水性懸浮液內 , 或併入各該元素 Mo , V , Z^1 , Z^2 , Z^3 , Z^4 , Z^5 , Z^6 來源之微細緻乾燥混合物 (其含有該化學計量 $D(\text{Mo}_{12}\text{V}_a\text{Z}^1_b\text{Z}^2_c\text{Z}^3_d\text{Z}^4_e\text{Z}^5_f\text{Z}^6_g)$) (起始組合物 2) 內之上述元素) 內 , 乾燥形成之該水性混合物 , 並於 250 至 600°C 下乾燥前或後 , 煅燒所形成乾燥先質組合物 , 得到該所要觸媒

形體。

較佳者為該多金屬氧化物組合物VI，其中該預形成固體起始組合物1係於 $< 70^{\circ}\text{C}$ 溫度下併入水性起始組合物2內。該多金屬氧化物VI觸媒製法之詳述包含在，例如，EP-A 668104，DE-A 19736105，DE-A 10046928，DE-A 19740493，DE-A 19528646中。

就該成形步驟而言，該多金屬氧化物IV觸媒之說明適用於該多金屬氧化物VI觸媒。

該固定觸媒床觸媒之其它適合多金屬氧化物組合物為DE-A 19815281所述之組合物，特別為得自該文件之全部具體實施例。就該成形步驟而言，同樣適用上述說明。

就根據本發明該方法之固定觸媒床而言，更特佳之觸媒為得自DE-A 4442346之覆膜觸媒S1 (化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_n$)及S7 (化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cr}_{1.6}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_n$)，其活性組合物部份佔27重量%，且塗層厚度為230微米；得自DE-A 10046928之製法實例5之該覆膜觸媒(化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_n$)，其活性組合物部份佔20重量%；得自DE-A 19815281實例1至5之覆膜觸媒，但是同樣地，塗敷至7毫米 \times 3毫米 \times 4毫米(外徑 \times 長 \times 內徑)體形之載體環狀物之該第二反應階段之上途覆膜觸媒之活性組合物部份佔20重量%(以該覆膜觸媒之總組成為基準計)，且塗敷至上述7毫米 \times 3毫米 \times 4毫米載體之具有化學計量之雙相活性組合物 $(\text{Mo}_{10.4}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{O}_x)(\text{CuMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4)_{1.6}$ (根據DE-A 19736105製成)之覆膜觸媒之活性組合物部份佔20重量%。

上述根據本發明該反應階段之各該觸媒亦適用於根據本

發明該反應階段，其中除了該載體形體改為5毫米×3毫米×1.5毫米(外徑×長×內徑)不同外，其餘相同。上述該多金屬氧化物亦可以呈對應未承載觸媒環狀物型式用於根據本發明該反應階段中。

重要的是，本發明該固定觸媒床由至少兩個空間上連續之固定觸媒床區組成，且其中一固定觸媒床區內該體積比活性實質上恆定，且自一固定觸媒床區轉換至另一固定觸媒床區時，以該反應氣體混合物之流動方向急速增加。

然後可以在該固定觸媒床區上以實質上恆定方式調整一固定床觸媒區之該體積比活性(亦即，使其標準化至該特定床體積之單位)，其步驟為自以均勻方式製備之基礎量特型觸媒主體開始(其床相當於最高可得到之體積比活性)，並在該特定固定觸媒床區內使其經特型主體(特型稀釋劑主體)稀釋，在該不勻相催化部份氣相氧化作用中，該特型主體實質上不起化學反應。該所挑選特型稀釋劑主體之比例愈高，某體積該床之活性組合物及觸媒活性愈低。此種惰性特型稀釋劑主體之有用材料原則上為適於作為根據本發明適合覆膜觸媒之載體材料之材料。

有用之此種材料包括，例如，多孔狀或非孔狀氧化鋁，二氧化矽，二氧化鈦，二氧化鋯，碳化矽，矽酸鹽(例如，矽酸鎂或矽酸鋁)或上述塊滑石(例如，得自CeramTec之Steatite C-220)。

此種惰性特型稀釋劑主體之外形原則上可以如所需要。換言之，其可以是，例如，球體，多邊形物，固體圓柱體

或環狀物。

根據本發明，所選擇該惰性特型稀釋劑主體較佳為此等其中外形相當於欲經由其稀釋之該特型觸媒主體之外形。

根據本發明，所使用該具有活性組合物之化學組合物最好在該整個固定觸媒床上不會不同。換言之，雖然用於單一特型觸媒主體之該活性組合物可以是含有Mo及V元素之不同多金屬氧化物之混合物，但是該相同混合物必需適用於該固定觸媒床之全部特型觸媒主體。

因此，可以以相同方式，根據本發明該方法使該固定觸媒床上之體積比活性以該反應氣體混合物之流動方向一區一區地增加，其步驟為，例如，從具有高比例之惰性特型稀釋劑主體(其主要含一種特型觸媒主體)之第一固定觸媒床區內之該床開始，然後以流動方向一區一區地減少該特型稀釋劑主體之比例。

然而，亦可一區一區地增加該體積比活性，例如，藉由以恆定體形又覆膜特型觸媒主體之活性組合物種類，一區一區地增加已塗敷至該載體之該活性組合物之厚度，或在具有相同體形但不同重量比該活性組合物之覆膜觸媒混合物內，藉由一區一區地增加該具有較高重量比活性組合物之特型觸媒主體之比例。或者，可以藉由，例如，將惰性稀釋材料(例如，經硬火處理之砂石)併入欲煅燒之該起始化合物乾燥混合物內，在製備該活性組合物時，使該活性組合物本身經稀釋。稀釋劑之不同添加量可自動導致不同活性。該稀釋材料添加愈多，所形成之活性愈低。就，例如，

未承載觸媒及覆膜觸媒(其具有相同活性組合物)之混合物而言，亦可藉由以適合方法改變該混合比，得到類似作用。亦可藉由使用具有不同床密度之觸媒體形，使該體積比活性變化(例如，就具有該不同體形之相同活性組合物之未承載觸媒而言)。可知亦可併用上述各該變數。

亦可使用具有化學上不同活性組合物之觸媒之混合物，且，由於這些不同組合物，所以該固定觸媒床具有不同活性。這些混合物可接著一區一區地在其組成上不同及/或經不同量之惰性特型稀釋劑主體稀釋。

該固定觸媒床之上游及/或下游可以被配置成僅由惰性材料(例如，僅特性之稀釋劑主體)組成之床(在本文件中，就專業目的而言，並不包括在該固定觸媒床內，因為其並不含有具有多金屬氧化物活性組合物之特型主體)。用於該惰性床之該特型稀釋劑主體外形亦可不同於上述該特型觸媒主體之外形(例如，球形而非環形)。

通常，用於此種惰性床之該特型主體具有該環狀外形7毫米×7毫米×4毫米(外徑×長×內徑)或該具有直徑 $d=4-5$ 毫米之球形外形。根據本發明該方法中之溫度區A及B亦可延伸至該惰性床。根據本發明，最佳為溫度區A或溫度區B皆不涵蓋超過3個固定觸媒床區(根據本發明，這兩個溫度區必需涵蓋至少一個固定觸媒床區)。

根據本發明，更佳為該整個固定觸媒床包含不超過5個(更佳不超過4或3個)固定觸媒床區。

根據本發明，自一固定觸媒床區轉換至另一固定觸媒床

區(以該反應氣體混合物之流動方向轉換)時，該體積比活性組合物(亦即，存在於該均勻床體積內之該多金屬氧化物活性組合物之重量)應該(就在該整個固定觸媒床上之均勻活性組合物而言)最好增加至少5重量%，較佳至少10重量%(其尤其適於該整個固定觸媒床上之均勻特型觸媒主體)。通常，在根據本發明該方法中，增加不超過50重量%，經常不超過40重量%。根據本發明，就該整個固定觸媒床上之均勻活性組合物而言，具有最低體積比活性之該固定觸媒床區及具有最高體積比活性之該固定觸媒床區之該體積比活性組合物差異亦最好不超過50重量%，較佳不超過40重量%，更佳不超過30重量%。

在根據本發明該方法中，該固定觸媒床通常僅由兩個固定觸媒床區組成。

根據本發明，較佳為在該反應氣體混合物之流動方向之最後固定觸媒床區未經稀釋。換言之，其較佳僅由特型觸媒主體組成。若需要，其亦可由特型觸媒主體組成，其中可藉由，例如，經惰性材料稀釋使其體積比活性減少，例如，10%。當該固定觸媒床僅由兩個固定觸媒床區組成時，根據本發明(通常如同根據本發明之方法)通常最好具有最高體積比活性之該固定觸媒床區可延伸入溫度區A內(特別為當藉由於各情況下以和該反應氣體混合物之流動方向相反之流動熱載體在溫度區A及溫度區B內進行該加熱步驟時)。

當該固定觸媒床由4個固定觸媒床區組成時，根據本發明

通常最好該具有第二高體積比之固定觸媒床區皆延伸入溫度區A及溫度區B內(特別為當藉由於各情況下以和該反應氣體混合物之流動方向相反之流動熱載體使溫度區A及溫度區B經加熱時)。

就溫度區A及B內該反應氣體混合物及熱載體之同向流動而言，根據本發明最好於開始時該具有最高體積比活性之固定觸媒床區並不延伸入溫度區A內，直到溫度區A已轉換至溫度區B為止。

在實驗上可以使用簡單方式區分兩個固定觸媒床區之該體積比活性，其方法為於相同範圍條件下(較佳於所指該方法之條件下)，使含丙烯醛之相同起始反應氣體混合物通過相同長度之固定觸媒床(但是其組成與該特定固定觸媒床區相同)。該丙烯醛之轉化量愈高表示該體積比活性愈高。

當該固定觸媒床之總長為L時，根據本發明最佳為在 $X \pm L \cdot 4/100$ 區域內或在 $X \pm L \cdot 3/100$ 區域內或在 $X \pm L \cdot 2/100$ 區域內(其中X為自溫度區A轉換至溫度區B之該固定觸媒床內之位置)，並未發生一固定觸媒床區至另一固定觸媒床區之轉換作用。

根據本發明，較佳為根據本發明該方法之該固定觸媒床以該反應氣體混合物之流動方向建構，其步驟如下：

首先，將一種具有特型觸媒主體及特型稀釋劑主體(其較佳皆具有實質上相同體形)之勻相混合物或兩種(具有漸減稀釋度)連續勻相混合物裝入該固定觸媒床總長之為10至60%，較佳為10至50%，更佳為20至40%，最佳為25至35%(亦

即，例如，0.70至1.50米，較佳為0.90至1.20米)處，其中以僅由特型觸媒主體組成之床為基準計，該特型稀釋劑主體之比例可以使該體積比活性組合物減少10至50重量%，較佳20至45重量%，更佳25至35重量%。根據本發明，接著最好該第一區或前兩區其中一床(其特型觸媒主體僅稀釋至比該第一區或前兩區內該特型觸媒主體還輕微之程度)，或最佳亦已使用於該第一區內之具有相同特型觸媒主體之一未連接床接在該固定觸媒床長度末端(亦即，例如，2.00至3.00米長，較佳2.50至3.00米長)之後。

尤其當用於該固定觸媒床之該特型觸媒主體為覆膜觸媒環狀物或覆膜觸媒球體(尤其此等列示在本文件中之較佳特型觸媒主體)時，上述步驟更適用。就上述建構法而言，根據本發明該方法中該特型觸媒主體或其載體環狀物及該特型稀釋劑主體實質上具有該環狀體形7毫米×3毫米×4毫米(外徑×長×內徑)。

當使用其活性組合物含量比於該固定觸媒床末端之該特型覆膜觸媒主體之活性組合物含量少2至15重量%之特型覆膜觸媒主體以取代惰性特型稀釋劑主體時，上述步驟亦適用。

以該固定觸媒床總長為基準計，其長最佳為5至20%之純惰性材料床通常以該反應氣體混合物之流動方向進行該固定觸媒床。其通常使用以加熱該反應氣體混合物。

根據本發明，上述床內之溫度區A(根據本發明其亦最好延伸至該具有惰性材料之預備床)最好自其長之5至20%(通

常自5至15%)以該反應氣體混合物之流動方向延伸入最後(最具體積比活性)固定觸媒床區內。

以應用之觀點而言，在最佳方法中，如，DE-A 19910508，19948523，19910506及19948241所述，根據本發明該方法之反應階段係在雙區管束反應器內進行。根據本發明可以使用之雙區管束反應器之較佳變數如DE-C 2830765所示。然而，DE-C 2513405，US-A 3147084，DE-A 2201528，EP-A 383224及DE-A 2903218中所揭示之該雙區管束反應器亦適於進行根據本發明該方法之第一反應階段。

換言之，在最簡單的方法中，根據本發明欲使用之該固定觸媒床(其可能具有下游及/或上游惰性床)係配置在管束反應器之金屬管內，且兩種空間上分隔之加熱介質(通常為鹽金屬)係在該金屬管周圍進行。根據本發明，延伸於該特定鹽浴上之該管區表示一溫度區。

換言之，在一項簡單的方法中，鹽浴A流經此等管區(溫度區A)，其中丙烯醛經氧化轉化(單程)，直到轉化率達45至85莫耳%(較佳50至85莫耳%，更佳60至85莫耳%)為止，且鹽浴B流經該管區(溫度區B)，其中，該丙烯醛接著被氧化轉化(單程)，直到轉化率達至少90莫耳%為止(若需要，根據本發明所欲使用之該溫度區A，B之後可以另接維持於個別溫度下之溫度區)。

自應用之觀點而言，根據本發明該反應階段最好不包括其它反應區。換言之，該鹽浴B最好流經該管區附近，其中接著使丙烯醛經氧化轉化(單程)至轉化率多至 ≥ 92 莫耳

%，或94莫耳%，或 ≥ 96 莫耳%，或 ≥ 98 莫耳%，且通常甚至 ≥ 99 莫耳%或更高。

一般而言，該溫度區B之開始溫度高於溫度區A之最高加熱點。

根據本發明，相對於流經該反應管之該反應氣體混合物之流動方向，浴A及B可以以同流或逆流方向經由包圍該反應管之空間進行。根據本發明可知在溫度區A內適用同流，在溫度區B內適用逆流(或反之亦然)。

可知在全部上述情況中，相對於該反應管，在該特定溫度區內，一橫流可以重疊在該鹽熔體之平行流上，因此，如EP-A 700714或EP-A 700893所述，該個別溫度區相當於一管束反應器，其導致該熱交換介質在縱向段內經由該觸媒管束迂迴流動。

一般而言，根據本發明該反應階段之上述雙區管束反應器中之各該觸媒管係自肥粒鐵系鋼(其壁厚一般為1至3毫米)製成。一般而言，其內徑為20至30毫米，通常為21至26毫米。其長最好為3至4米，更佳為3.5米。在各溫度區內，該固定觸媒床佔該區長之至少60%，或至少75%，或至少90%。任何剩下的長度可視需要含有一惰性床。自應用之觀點而言，該管束容器內適合之觸媒管數為至少5,000個，較佳至少10,000個。通常，該反應容器內適合之觸媒管數為15,000個至30,000個。通常較佳為觸媒管數超過40,000個之管束反應器。在該容器內，該觸媒管通常係勻相分佈(較佳為每一觸媒管6個等距離鄰接之管)，且該分佈方式最好

使直接鄰接觸媒管之中央內軸之分開距離(該觸媒管間距)為35至45毫米(參閱EP-B 468290)。

有用的熱交換介質特別為流體加熱介質。其最佳使用鹽金屬，例如，硝酸鉀，亞硝酸鉀，亞硝酸鈉及/或硝酸鈉；或低熔點金屬，例如，鈉，汞及不同金屬之合金。

通常，在根據本發明該反應階段之雙區管束反應器內之全部上述流向排列中，所選擇這兩種所需熱交換介質巡迴路線內之該流率可以使該熱交換介質之溫度自進入該溫度區之入口溫度(0°C)上升至該反應區之出口溫度(15°C)。換言之，根據本發明，上述 ΔT 可以自1至10°C，或自2至8°C，或自3至6°C。

根據本發明，該熱交換介質進入溫度區A內之該入口溫度範圍通常為230至320°C，較佳範圍為250至300°C，更佳範圍為260至280°C。根據本發明，就該固定觸媒床上該丙烯醛觸媒速度 ≥ 70 升(STP)/升·小時且 ≤ 150 升(STP)/升·小時而言，該熱交換介質進入反應區B內之該入口溫度同樣通常在230至320°C或280°C範圍內，但是同時一般而言根據本發明最好比該熱交換介質進入反應區A內之該入口溫度低 $\geq 0^\circ\text{C}$ 至 $\leq 20^\circ\text{C}$ 或 $\leq 10^\circ\text{C}$ ，或 $\geq 0^\circ\text{C}$ 且 $\leq 5^\circ\text{C}$ ，或通常 $\geq 0^\circ\text{C}$ 且 $\leq 3^\circ\text{C}$ 。根據本發明，就該固定觸媒床上該丙烯醛時空速率 ≥ 150 升(STP)/升·小時且(通常) ≤ 300 升(STP)/升·小時(或600升(STP)/升·小時)而言，該熱交換介質進入溫度區B內之該入口溫度同樣在230至320°C範圍內，但是同時一般而言，根據本發明最好比該熱交換介質進入溫度區A內之該入口

溫度高 $> 0^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 40^{\circ}\text{C}$ ，或 $\geq 5^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 35^{\circ}\text{C}$ 或 $\leq 30^{\circ}\text{C}$ ，或 $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 25^{\circ}\text{C}$ 或 $\leq 20^{\circ}\text{C}$ ，或 15°C 。

就實踐根據本發明該反應階段而言，於此時再指出尤其亦可使用 DE-B 2201528 所述該雙區管柱反應器種類，其包括可以將反應區 B 之該更熱之熱交換介質移至反應區 A 以視需要使冷起始反應氣體混合物或冷循環氣體經加熱。亦可以如 EP-A 382098 所述，建構各溫度區內該管束特性。

一般而言，根據本發明該方法所使用之丙烯醛係藉由丙烯之催化氣體氧化作用而製成。通常，不需中間純化步驟即可使用該丙烯氧化作用之含丙烯醛反應氣體，其係為根據本發明該起始反應氣體混合物亦可含有少量，例如，未轉化丙烯或該丙烯氧化作用之副產物。一般而言，亦必需添加該丙烯醛氧化作用所需之氧至該丙烯氧化作用之該產物氣體混合物內。

最好以和根據本發明該方法相同之方式進行此種在根據本發明該方法前之丙烯至丙烯醛之氣相催化氧化作用。

換言之，為了進行根據本發明該方法，可以如，例如，WO 01/36364 所述，成串或合併兩個雙區管柱反應器以得到一種四區管柱反應器，且在前雙區部份內進行該丙烯氧化作用，然後在後雙區部份進行根據本發明該丙烯醛氧化作用。

在第二種情況下，一般而言，在這兩個反應階段之該固定觸媒床之間配置一內床。然而，亦可以配置此種中間惰性床。

當然，該丙烯氧化作用階段亦可以是一種分離的一區管束反應器或一種已經以適合方式與該後續丙烯醛氧化作用階段合併之反應器。

就該合併之反應器而言，在許多情況下，該反應管之長度相當於該未合併管柱反應器長度之總和。

根據本發明該方法中該起始反應氣體混合物之丙烯含量可以是，例如，4至15體積%，通常為5至12體積%，或5至8體積%(於各情況中，係以該總體積為基準計)。

通常進行根據本發明該方法之該起始反應氣體混合物中，丙烯：氧：惰性氣體(其包括蒸汽)之體積比為1(1.4至2.3)：(5至25)，較佳1：(1.4至2.3)：(10至15)。一般而言，至少20%該惰性氣體由分子氮組成。然而， ≥ 30 體積%，或 ≥ 40 體積%，或 ≥ 50 體積%，或 ≥ 60 體積%，或 ≥ 70 體積%，或 ≥ 80 體積%，或 ≥ 90 體積%，或 ≥ 95 體積%該惰性氣體可以由分子氮組成(在本文件中，惰性稀釋劑氣體通常指此等一旦單程通過該特定反應階段時，小於5%，較佳小於2%被轉化之稀釋劑氣體；除了分子氧外，其包括，例如，丙烷，乙烷，甲烷，戊烷，丁烷， CO_2 ， CO ，蒸汽及/或鈍氣)。在根據本發明該方法中，多至50莫耳%，或多至75莫耳%且更多之該惰性稀釋劑氣體可以由丙烷組成。自該產物氣體混合物內移除該丙烯酸後剩下之循環氣體亦可以是該稀釋劑氣體其中一種成份。

用於此種氣相催化丙烯氧化作用之觸媒特別為EP-A 15565，EP-A 575897，DE-A 19746210，DE-A 19855913所

述之觸媒。

欲使用在根據本發明該方法中之該惰性氣體可以由 ≥ 20 體積%，或 ≥ 30 體積%，或 ≥ 40 體積%，或 ≥ 50 體積%，或 ≥ 60 體積%，或 ≥ 70 體積%，或 ≥ 80 體積%，或 ≥ 90 體積%，或 ≥ 95 體積%分子氧組成。

在根據本發明該方法中，該惰性稀釋劑最好由5至20體積% H_2O 及70至90體積% N_2 組成。

於丙烯醛時空速度高於250升(STP)/升·小時之情況下，建議使用惰性稀釋劑氣體(惰性稀釋劑氣體通常為此等一旦單程通過時，小於5%，較佳小於2%被轉化之稀釋劑氣體)，例如，丙烷，此烷，甲烷，丁烷，戊烷， CO_2 ， CO ，蒸汽及/或鈍氣。可知亦可以以較低時空速度使用這些氣體。亦可使用僅由一種或不僅一種上述氣體組成之惰性氣體。

一般而言，在根據本發明該方法中，該丙烯醛之時空速度不超過600升(STP)/升·小時。

在根據本發明該方法中，所需該分子氧之有用來源為空氣及耗盡分子氧之空氣(例如， ≥ 90 體積% O_2 ， ≤ 10 體積% N_2)。

根據本發明該方法之起始反應氣體混合物中之該丙烯醛含量可以佔，例如，3至15體積%，通常為4至10體積%或5至8體積%(於各情況下，以該總體積為基準計)。

通常，進行根據本發明該方法之該起始反應氣體混合物之丙烯醛：氧：蒸汽：惰性氣體體積比(升(STP))為1：(1至

3) : (0至20) : (3至30), 較佳 1 : (1至3) : (0.5至10) : (7至10)。

可知亦進行根據本發明該方法之起始反應氣體混合物之丙烯醛 : 氧 : 蒸汽 : 其它成份體積比(升(STP)為 1 : (0.9至1.3) : (2.5至3.5) : (10至12)。

於此時, 強調DE-A 10261186之該多金屬氧化物組合物亦適用於根據本發明該固定觸媒床。

在根據本發明該反應階段前之丙烯部份氧化階段之雙區管束反應器之最佳設計可具有下述構造(該構造之詳細構型可以如該實用模式申請案20219277.6, 200219278.4及20219279.2或PCT申請案PCT/EP02/14187, PCT/EP02/14188或PCT/EP02/14189所述):

觸媒管 :

該觸媒管之材料 : 肥粒鐵系鋼 ;

該觸媒管之大小 : 長, 例如, 3500毫米 ;

外徑, 例如, 30毫米 ;

壁厚, 例如, 2毫米 ;

該管束內之觸媒管數 : 例如, 30,000, 或 28,000, 或 32,000, 或 34,000 ; 此外, 以和該觸媒管相同的方式裝填(以自外向內旋轉之螺旋方式)多至10個熱管(如EP-A 873783及EP-A 1270065所述), 例如其長及壁厚皆相同, 但是外徑為, 例如, 33.4毫米, 且外徑之中央熱井為, 例如, 8毫米, 壁厚為, 例如, 1毫米 ; 反應器(與該觸媒管相同之材料) :

內徑為6000-8000毫米之圓柱形容器 ;

電鍍1.4541型不銹鋼之反應器蓋 ; 電鍍厚 : 幾毫米 ;

例如，具有自由中心空間之環狀排列管束：

該自由中央空間之直徑：例如，1,000-2,500毫米(例如，1,200毫米，或1,400毫米，或1,600毫米，或1,800毫米，或2,000毫米，或2,200毫米，或2,400毫米)；

通常以等邊三角形之觸媒管間距(直接鄰接觸媒管之各該中央內軸之隔離)排列之該管束內之勻相觸媒管間距(每一個觸媒管6個等距鄰接管)：35-45毫米，例如，36毫米，或38毫米，或40毫米，或42毫米，或44毫米；

固定該觸媒管，並在觸媒管片(各厚為，例如，100-200毫米之上片及下片)內將其末端密封，並使其上端通入與該容器(其具有一個用於該起始反應氣體混合物之入口)連接之蓋內；配置於，例如，該觸媒管長一半處之分隔片(其厚為20-100毫米)，其可將該反應區對稱性分成兩個溫度區A'(上區)及B'(下區)；可藉由偏流片將各溫度區分成2個等距縱向區；

該偏流片較佳具有環狀體形；最後於該分離片處固定並密封該觸媒管；其並未於該偏流片處經固定並密封，因此在一區內該鹽熔體之橫流速率很固定；

可藉由其自己鹽泵提供具有鹽熔體作為熱載體之各區；該鹽熔體之供給，例如，在該偏流片下方，且該鹽熔體之退出在，例如，該偏流片上方；

自，例如，鹽熔體巡迴路線移除次流，並在，例如，一個常用或兩個分離間接熱交換器在經冷卻(蒸汽產生)；

在前述情況下，分開該冷卻鹽熔體流，與該特定殘留流

合併，並在該反應器內經加壓，藉由該特定泵送入適合環形通道內，其可將該鹽熔體分配在該容器周圍內；該鹽熔體經由配置在該反應器套管之窗到達該管束；該流動呈，例如，徑向流至該管束；

在各區內，如，藉由該偏流板所引導，該鹽熔體以，例如，以下順序流經該觸媒管

— 自外向內，

— 自內向外；

該鹽熔體流經安裝在該容器周圍之窗，並收集於配置於該反應器套管之環形通道內各區；末端以在巡迴路線(其包括次流冷卻)中被泵抽；

經由各溫度區，該鹽熔體自底部通至頂部。

於比該反應器之該鹽浴入口溫度還稍高之溫度下，使該反應氣體混合物離開具有根據本發明該反應階段之反應階段連接上游區之反應器。為了進一步處理，在分離後冷卻器(其與該反應器之下游連接)內使該反應氣體混合物最好冷卻至 220°C - 280°C ，較佳 240°C - 260°C 。

該後冷卻器通常安裝在該下管板之下緣，且通常由肥粒鐵系鋼組成。最好將不銹鋼薄片金屬螺線(其可以部份完全纏繞)導入該後冷卻器管之內部中以改良該熱傳導。

鹽熔體：

所使用該鹽熔體為53重量%硝酸鉀，40重量%亞硝酸鈉，7重量%硝酸鈉之混合物；反應區及該後冷卻器皆最好使用具相同組成之鹽熔體；在該反應區內藉由循環泵抽之該鹽

量為每區每小時約10,000米³。

流率控制：

用於丙烯氧化作用之該起始反應氣體混合物最好自該反應器之頂部流至底部，而各該區具有不同溫度之該鹽熔體最好自底部送至頂部；

觸媒管及熱管加料(自頂部至底部)，例如：

第1區：長50厘米

體形為7毫米×7毫米×4毫米(外徑×長×內徑)之塊滑石環狀物，其可作為預備床。

第2區：長140厘米

具有30重量%體形為5毫米×3毫米×2毫米(外徑×長×內徑)之硬滑石環狀物及得自第3區之70重量%未承載觸媒之勻相混合物之觸媒加料。

第3區：長160厘米

根據DE-A 10046957之環狀(5毫米×3毫米×2毫米 = 外徑×長×內徑)未承載觸媒(化學計量：

$[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2\text{WO}_3]_{0.5} [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.5}\text{Fe}_{2.94}\text{Si}_{1.59}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之觸媒加料。

根據本發明該丙烯醛反應階段之最佳雙區管束反應器構型以設計如下：

其方法如同用於該丙烯反應階段之該雙區管束反應器。然而，該上觸媒管板及下觸媒管板之厚度通常為100-200毫米，例如，110毫米，或130毫米，或150毫米，或170毫米，或190毫米。

該後冷卻器配置於其間；不同的是，該觸媒管之開口通往與容器下端連接之蓋，且其具有用於該產物氣體混合物之出口；該上溫度區為A區，該下溫度區為B區。在該出口"後冷卻器"與該入口"根據本發明該反應之反應器"之間最好有一種用以供給壓縮空氣之裝置。

該觸媒管及熱管加料(自頂部至底部)可，例如，如下述：

第1區：長20厘米
體形為7毫米×7毫米×4毫米(外徑×長×內徑)之塊滑石環狀物，其可作為預備床。

第2區：長90厘米
具有30重量%體形為7毫米×3毫米×4毫米(外徑×長×內徑)之塊滑石環狀物及得自第4區之70重量%覆膜觸媒之勻相混合物之觸媒加料。

第3區：長50厘米
具有20重量%體形為7毫米×3毫米×4毫米(外徑×長×內徑)之塊滑石環狀物及得自第4區之80重量%覆膜觸媒之勻相混合物之觸媒加料。

第4區：長190厘米
具有根據DE-A 10046928之製備實例5之環狀(7毫米×3毫米×4毫米=外徑×長×內徑)覆膜觸媒，(化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$)之觸媒加料。

或者，該丙烯階段觸媒管及熱管加料(自頂部至底部)亦可具有以下外觀：

第1區：長50厘米
體形為7毫米×7毫米×4毫米(外徑×長×內徑)之塊滑石環狀物，其可作為預備床。

第2區：長300厘米
具有根據DE-A 10046957實例1之環形(5毫米×3毫米×2毫米=外徑×長×內徑)未承載觸媒(化學計量： $[\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9 \times 2\text{WO}_3]_{2.5} \cdot [\text{Mo}_{12}\text{Co}_{5.6}\text{Fe}_{2.94}\text{Si}_{1.59}\text{K}_{0.08}\text{O}_x]_1$)之觸媒加料。

該丙烯醛階段觸媒管及熱管加料亦可具有以下外觀(自頂部至底部)：

第1區：長20厘米
體形為7毫米×7毫米×4毫米(外徑×長×內徑)之塊滑石環狀物，其可作為預備床。

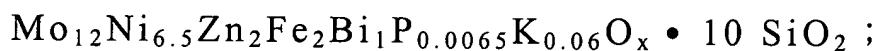
第2區：長140厘米
具有25重量%體形為7毫米×3毫米×4毫米(外徑×長×內徑)之塊滑石環狀物及得自整3區之75重量%覆膜觸媒之勻相混合物之觸媒加料。

第3區：長190厘米
具有根據DE-A 10046928製備實例5之環狀(7毫米×3毫米×4毫米=外徑×長×內徑)覆膜觸媒(化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$)之觸媒加料。

在全部上述丙烯階段加料中，得自DE-A 10046957實例1該未承載觸媒亦可以經下述各物取代：

a) 根據EP-A 15565實例1c之觸媒，或根據該實例製備之

觸媒，但是其活性組成如下：



b) DE-A 19855913之實例3，其係為體形5毫米×3毫米×2毫米或5毫米×2毫米×2毫米之未承載中空圓柱體觸媒；

c) 根據DE-A 19746210實例1之未承載多金屬氧化物II觸媒；

d) 除了以相同塗層厚度塗敷至體形為5毫米×3毫米×1.5毫米或7毫米×3毫米×1.5毫米之載體環狀物不同外，DE-A 10063162之該覆膜觸媒1，2，3其中一種；

e) 除了以相同塗層厚度塗敷至體形為7毫米×3毫米×4毫米，或8毫米×6毫米×4毫米(外徑×長×內徑)之載體環狀物不同外，根據DE-A 19815281各該具體實施例之覆膜觸媒，

在上述清單中，所使用該載體材料較佳為得自CeramTec之塊滑石C220。

在全部上述根據本發明之丙烯醛階段加料中，可根據下述DE-A 10046928製備實例5之觸媒取代該覆膜觸媒：

a) 得自DE-A 4442346之覆膜觸媒S1或S7，其活性組成之含量為27重量%，且其塗層厚度為230微米；

b) 根據DE 19815281實例1至5之覆膜觸媒，除了塗敷至體形為7毫米×3毫米×4毫米之載體環狀物(其活性組成之含量為20重量%)不同外；

c) 根據DE-A 19736105製成之具有雙相活性組成之覆膜觸媒(化學計量： $(\text{Mo}_{10.4}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{O}_x)(\text{CuMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4)_{1.6}$)，其活性組成含量為20重量%，且該觸媒可塗敷至上述7毫米×3毫米

x4毫米載體上。

根據本發明所選擇適於該丙烷氧化作用階段之該固定觸媒床，及適於該丙烯醛氧化作用階段最好可以使(例如，經由，例如，惰性材料稀釋)各該反應區內該反應氣體混合物之最高加熱點與該反應區之特定溫度相差通常不超過80°C。該溫度差通常 $\leq 70^{\circ}\text{C}$ ，經常為20至70°C，且該溫度差較佳很小。為了安全起見，亦可以以熟悉本技藝者本質上已知之方法(例如，藉由經，例如，惰性材料稀釋)選擇這些固定觸媒床，其方式可以使如EP-A 1106598所定義之該尖峰一對一鹽一溫度靈敏性 $\leq 9^{\circ}\text{C}$ ，或 $\leq 7^{\circ}\text{C}$ ，或 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ ，或 $\leq 3^{\circ}\text{C}$ 。

可藉由長小於25米之連接管連接該丙烯醛反應階段之後冷卻器及反應器。

在以下實例及上述該反應器排列方法中，該丙烯醛反應階段中之環形稀釋劑主體及環形觸媒劑主體亦可經由球形稀釋劑主體及球形觸媒劑主體(其各具有2至5毫米之半徑，且其活性組成之含量為10至30重量%，通常為10至20重量%)取代。

實例

自頂部至底部裝填反應管(V2A鋼；外徑30毫米，壁厚2毫米，內徑26毫米，長350厘米)且一熱管(外徑4毫米)集中於該反應管之中央處，其可接收使用以測定全部長度該反應管內之溫度之熱元件)，其方式如下：

第1區：長20厘米

體形為7毫米×7毫米×4毫米(外徑×長×內徑)之塊滑石環狀物，其可作為預備床。

第2區：長90厘米

具有30重量%體形為7毫米×3毫米×4毫米(外徑×長×內徑)之塊滑石環狀物及70重量%得自第4區之覆膜觸媒之勻相混合物之觸媒加料。

第3區：長50厘米

具有20重量%體形為7毫米×3毫米×4毫米(外徑×長×內徑)之塊滑石環狀物及80重量%得自第4區之覆膜觸媒之勻相混合物之觸媒加料。

第4區：長190厘米

具有根據DE-A 10046928製備實例5之環狀(7毫米×3毫米×4毫米=外徑×長×內徑)覆膜觸媒(化學計量： $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_4$)之觸媒加料。

可藉由以逆流泵抽之鹽浴C使自頂部至底部之前175厘米保持恆溫。可藉由以逆流泵抽之鹽浴D使接著175厘米保持恆溫。

氣相氧化作用：

連續將含有以下組成之起始反應氣體混合物1裝入上述反應管內，並使該反應管之裝填量及恆溫控制不同：

5.5體積%丙烯醛，

0.3體積%丙烯，

6.0體積%分子氧，

0.4體積%CO，

0.8體積%CO₂，

9.0體積%水，

78.0體積%氮。

該反應氣體混合物自頂部至底部流經該反應管。

以該丙烯醛時空速度為變數，於該反應管入口處之壓力在1.6巴與2.1巴之間不等。

自該反應管出口處之該產物氣體混合物採取少量試樣進行氣相層析法分析。於該反應區A之末端，同樣有一個分析點。

以時空速度及鹽浴溫度為變數測定之結果如下表1所示(括弧內之字母E表示實例)。

T_A, T_B 為藉由在該反應區A及B中進行泵抽所計算該鹽浴之溫度(°C)。

C_A^{AC} 為於該反應區A末端處之該丙烯轉化率(莫耳%)。

C_B^{AC} 為於該反應區B末端處之該丙烯轉化率(莫耳%)。

S^{AA} 為以已轉化丙烯醛為基準計，在該產物氣體混合物內，該丙烯酸形成之選擇率(莫耳%)。

T^{maxA}, T^{maxB} 為該反應區A及B內，該反應氣體混合物之最高溫度(°C)。

表 1

丙烯醛時空速度(升(STP)/升·小時)	T_A	T_B	T^{maxA}	T^{maxB}	C_A^{AC}	C_B^{AC}	S^{AA}
106(E)	260	260	302	276	80.7	99.3	95.4
108(E)	262	259	312	275	84.8	99.3	95.8
152(E)	263	269	303	287	78.8	99.3	95.8

比較實例

其進行步驟如同各該實例。然而，該固定觸媒床之填料區之長度之不同如下：

第3區： 65厘米而不是50厘米。

第4區： 175厘米而不是190厘米。

結果如表2所示。(C)表示比較實例

表2

丙烯醛時空速度(升(STP)/升·小時)	T_A	T_B	$T^{\max A}$	$T^{\max B}$	C^{AC}_A	C^{AC}_B	S^{AA}
103(C)	265	260	323	276	80.8	99.3	95.2
106(C)	268	259	332	275	84.9	99.2	95.0
150(C)	267	269	326	287	78.6	99.3	95.3

與表1之結果比較，於相同之 C^{AC}_B 值時，可得到較低 S^{AA} 。

伍、中文發明摘要：

本發明係關於使丙烯醛轉化成丙烯酸之不勻相催化部份氣相氧化作用之方法。其中該起始反應氣體混合物係在由至少兩個固定觸媒床區組合之固定觸媒床1上經氧化，該固定觸媒床1具有兩個連續溫度區A，B，且自溫度區A至溫度區B之轉換並未與自一固定觸媒床區至另一固定觸媒床區之轉換一致。

陸、英文發明摘要：

In a process for heterogeneously catalyzed partial gas phase oxidation of acrolein to acrylic acid, the starting reaction gas mixture is oxidized over a fixed catalyst bed 1 which consists of at least two fixed catalyst bed zones and is accommodated in two successive temperature zones A, B, and the transition from temperature zone A to temperature zone B does not coincide with a transition from one fixed catalyst bed zone to another fixed catalyst bed zone.

拾、申請專利範圍：

1. 一種利用不勻相催化作用在氣相內部份氧化丙烯醛使其轉化成丙烯酸之方法，其包括於固定觸媒床(其活性組合物為至少一種包含Mo及V元素之多金屬氧化物)上在一反應階段中使含有丙烯醛，分子氧及至少一種惰性氣體之起始反應氣體混合物(其中該分子氧與該丙烯醛之莫耳比($O_2:C_3H_4O$) ≥ 0.5)進行反應，其方式為
 - 該固定觸媒床係以兩個空間上連續之溫度區(A,B)排列，
 - 該溫度區A之溫度及該溫度區B之溫度皆在230至320°C範圍內，
 - 該固定觸媒床由至少兩個空間上連續之固定觸媒床區組成，且其中一個固定觸媒床區內之體積比活性實質上恆定，且自一個固定觸媒床區轉換至另一個固定觸媒床區時，以該反應氣體混合物之流動方向急速增加，
 - 該溫度區A可以使該丙烯醛之轉化率自45莫耳%擴大至85莫耳%，
 - 該起始反應氣體混合物單程通過整個固定觸媒床時，該丙烯醛之轉化率 ≥ 90 莫耳%，且以已轉化丙烯醛為基準計，該丙烯酸形成之選擇率 ≥ 90 莫耳%，
 - 該反應氣體混合物流經該溫度區A，B之時間順序相當於各該溫度區之字母順序，
 - 該固定觸媒床上該起始反應氣體混合物所含有該丙

烯醛之時空速度為 ≥ 70 升(STP)丙烯醛/每小時固定床觸媒之升數，且

- 一 溫度區A內該反應氣體混合物具有之該最高溫度 $T^{\max A}$ ，及溫度區B內該反應氣體混合物具有之該最高溫度 $T^{\max B}$ 之差 $(T^{\max A}-T^{\max B})\geq 0^{\circ}\text{C}$ ，

其中固定觸媒床內自溫度區A至溫度區B之轉換在空間上並未與一固定觸媒床區至另一固定觸媒床區之較換一致。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中 $T^{\max A}-T^{\max B}\geq 3^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 60^{\circ}\text{C}$ 。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中 $T^{\max A}-T^{\max B}\geq 5^{\circ}\text{C}$ 且 $\leq 40^{\circ}\text{C}$ 。
4. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該固定觸媒床上該丙烯醛之時空速度 ≥ 70 升(STP)/升·小時且 < 150 升(STP)/升·小時。
5. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該固定觸媒床上該丙烯之時空速度 ≥ 150 升(STP)/升·小時且 ≤ 300 升(STP)/升·小時。
6. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該反應區A之溫度為250至300 $^{\circ}\text{C}$ 。
7. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該反應區A之溫度為260至280 $^{\circ}\text{C}$ 。
8. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中溫度區A之丙烯醛轉換率為50至85莫耳%。

9. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中溫度區A之丙烯醛轉換率為60至85莫耳%。
10. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該起始反應氣體混合物內該O₂：丙烯醛比 ≥ 1 。
11. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中在整個固定觸媒床上之所使用該活性組合物之化學組成並未改變。
12. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中整個固定觸媒床含有不超過4個固定觸媒床。
13. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中，當在整個固定觸媒床上之該活性組合物呈勻相時，於自一固定觸媒床區轉換至另一固定觸媒床區時，以該反應氣體混合物流動方向流動之該體積比活性組合物增加至少5重量%。
14. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中，當在整個固定觸媒床上之該活性組合物呈勻相時，於一固定觸媒床區轉換至另一固定觸媒床區時，以該反應氣體混合物流動方向流動之該體積比活性組合物增加至少10重量%。
15. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中，當在整個固定觸媒床上之該活性組合物呈勻相時，在具有最低體積比活性之該固定觸媒床區與具有最高體積比活性之該固定觸媒床區之該體積比活性組合物差異不超過40重量%。

16. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中以該反應氣體混合物流動方向流動之最後固定觸媒床區未經稀釋，並僅由特型觸媒主體組成。
17. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中具有最高體積比活性之該固定觸媒床區可延伸入溫度區A內。
18. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中該固定觸媒床由4個固定觸媒床區組成，且具有第二高體積比活性之該固定觸媒床區可延伸入溫度區A及溫度區B內。
19. 根據申請專利範圍第1至3項中任一項之方法，其中在該固定觸媒床之 $X \pm L \cdot 4/100$ 範圍內，一固定觸媒床區並未轉換至另一固定觸媒床，其中L為該固定觸媒床之長度，X為該固定觸媒床內，使溫度區A轉換至溫度區B之該點。

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)